

PAT-NO: JP403069345A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03069345 A  
TITLE: MANUFACTURE OF COMPOSITE MEMBER  
PUBN-DATE: March 25, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
SUZUKI, SHOJI  
YAMATO, MOTOTOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON ZEON CO LTD	N/A

APPL-NO: JP01206233

APPL-DATE: August 9, 1989

INT-CL (IPC): B29C067/14

ABSTRACT:

PURPOSE: To easily manufacture an extremely light-weight composite member having excellent mechanical strength by a method wherein the inside of an outer circumferential layer formed of a high molecular material is filled with a fibrous reinforcing material, the inside of the outer circumferential layer is decompressed, a stock solution for shaping a polymer is supplied, the stock solution is polymerized in the outer circumferential layer and a core body layer is formed.

CONSTITUTION: The inside of an outer circumferential layer 1 formed of a high molecular material is filled with a fibrous reinforcing material 2. A valve 11 is opened while the inside of an inert-gas supply combining

decompressing pipe 17 and the inside of the outer circumferential layer 1 are communicated by a three-way valve 12, and the inside of the outer circumferential layer 1 is replaced with an inert gas. The valve 11 is closed, the decompressing pipe 17 is connected to a vacuum pump, etc., and the inside of the outer circumferential layer 1 is decompressed. The outer circumferential layer 1 is heated at a fixed temperature such as 40-100&deg;C, and the inside of the outer circumferential layer 1 is supplied with a previously prepared stock solution for shaping a polymer through a supply pipe 16 by opening the three-way valve 12. The stock solution is cured in the outer circumferential layer 1, and a composite member 10 in which a fiber-reinforced core body layer 3 composed of the polymer is fast stuck to the outer circumferential layer 1 and monolithic-molded is acquired.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-69345

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)3月25日

B 29 C 67/14

G

6639-4F

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑭ 発明の名称 複合部材の製造方法

⑯ 特 願 平1-206233

⑰ 出 願 平1(1989)8月9日

⑱ 発 明 者 鈴木 昭 司 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内

⑲ 発 明 者 大 和 元 亨 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

⑳ 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎 外1名

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

複 合 部 材 の 製 造 方 法

### 2. 特許請求の範囲

1) 高分子材料で形成された外周層内に、繊維状補強材を充填した後、前記外周層内を減圧し、その後重合体形成用原液を供給し、この原液を外周層内で重合させて芯体層を形成することを特徴とする複合部材の製造方法。

2) 内周層の外周に繊維状補強材を配設した後、この繊維状補強材を有する内周層を外周層内に挿入し、これら外周層と内周層との間を減圧し、ここに重合体形成用原液を供給し、この原液を外周層内で重合させて、前記外周層と内周層との間に中間層を形成することを特徴とする複合部材の製造方法。

3) 前記内周層が、中空部横断面形状を保持しつつ、変形可能な管体で構成される請求項第2項に記載の複合部材の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の技術分野

本発明は、機械的強度に優れ、かつ軽量の繊維補強された複合部材を、きわめて容易に製造するための方法に関する。

#### 発明の技術的背景

従来では、特に応力を強く受ける機械部品あるいは構造材は、機械的強度および加工性に優れた金属で構成されることが多い。ところが近年では装置全体あるいは構造物全体の軽量化の要請等から、金属に比べて軽量の合成樹脂または繊維強化合成樹脂(FRP)で構成された各種機械部品および構造材が開発されている。

本発明者等は、複合部材の一部となる部材を金型として用いて反応射出成形等により自由な形状に成形することができる新規な複合部材を開発し先に出願した(特願昭63-172,296号明細書および特願平1-184594号明細書)。この新規な複合部材は、軽量でありながら機械的強度にも優れ、種々の用途に用いられることが期待されている。

しかしながら、このような新規な複合部材を製造する際に、強度向上のために補強用繊維を用いることがあるが、この補強用繊維間に重合体形成用原液が十分に回り込まない場合があり、このような場合には、得られる製品の断面に空隙が生じる虞があった。製品に空隙が生じると機械的強度が低下する虞があった。

特に、補強用繊維が縦、横、斜に編みこまれていたり、クロスヤーンのように織ってあったりする場合や、これらが積層してある場合には、重合体形成用原液が補強用繊維間に特に回り込み難くなることから、上述したような不都合が発生する虞が大きかった。

#### 発明の目的

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、補強用の繊維間に樹脂が良好に充填され、しかもきわめて自由な形状に成形することが可能であり、機械的強度に優れ、きわめて軽量の複合部材を、きわめて容易に製造する方法を提供することを目的としている。

重合体を得ることができる。したがって、得られる複合部材の機械的強度が向上する。

しかも本発明では、重合体が硬化する前に外周層ないし内周層の形状を種々に変化させることができるため、たとえばスプリング等の複雑な形状の複合部材を得ることができる。

また、本発明では、複合材の一部となる外周層ないし内周層を型として用いているため、通常の金型が不要である。しかも金型内を減圧する場合に比較して、外周層内を減圧するのは容易であり作業性も向上する。

#### 発明の具体的説明

以下、本発明を図面に示す実施例を参照にしつつ、具体的に説明する。

第1図は本発明の一実施態様に係る複合部材の製造方法を示す要部断面図、第2図は本発明の一実施例に係る複合部材の斜視図、第3図は本発明の他の実施態様に係る複合部材の製造方法の一例を示す要部断面図、第4図は第3図に示す実施態様に係る製造方法で得られる複合部材の横断面図、

#### 発明の概要

このような目的を達成するために、本発明に係る複合部材の製造方法は、高分子材料で形成された外周層内に、編組した繊維状補強材を充填した後、前記外周層内を減圧し、その後重合体形成用原液を供給し、この原液を外周層内で重合させて芯体層を形成することを特徴としている。

また本発明に係る複合部材の製造方法は、内周層の外周に繊維状補強材を編組または巻回した後、この繊維状補強材を有する内周層を外周層内に挿入し、これら外周層と内周層との間を減圧し、ここに重合体形成用原液を供給し、この原液を外周層内で重合させて、前記外周層と内周層との間に中間層を形成することことを特徴としている。

このような本発明に係る複合部材の製造方法によれば、外周層内あるいは外周層と内周層との間を減圧した後に、この部分に重合体形成用原液を供給するようにしているため、原液が繊維状補強材の間に都合良く充填され、外周層ないし内周層と一体化された空隙（ボイド）の少ない繊維補強

第5図は本発明の他の実施例によって得られる複合材の斜視図である。

第1図に示すように、本発明の一実施態様に係る複合部材の製造方法では、まず高分子材料で形成された外周層1内に、繊維状補強材2を充填する。

次に本実施態様では、この外周層1の両端開口部に、それぞれ弁11、12が装着されたゴム栓13、14を、締付具15、15で取付ける。一方の弁12は、三方弁であり、原液供給管16及び不活性ガス供給兼用減圧管17と接続されている。他方の弁11は、吐出管18に接続され、外周層1内部の気体等を適宜排出するようになっている。

まず、弁11を開くと共に、三方弁12によって不活性ガス供給兼用減圧管17内と外周層1内とを連通させ、外周層1内を、たとえば $N_2$ 等の不活性ガスで置換する。

次に、弁11を閉じると共に、減圧管17を真空ポンプ等に連結し、外周層1内を減圧する。減

圧時の外周層内圧力は100 mmHg以下、好ましくは50 mmHg以下、特に好ましくは10 mmHg以下である。

次に外周層1を所定の温度、例えば40～100℃で加熱した後、予め調整した重合体形成用原液を、三方弁12を開いて供給管16を通して外周層1内に供給する。外周層1の材質が十分な耐熱性を有していないときには、外周層1の温度が適度に高くないように空冷、水冷等の適当な手段で冷却することが好ましい。

外周層1が可撓性を有する場合には、この外周層1内部に原液を充填することにより、容積比率で約1～3%程度膨らませることが好ましい。もちろん必要によりそれ以上膨らませてもよい。原液の重合反応により、外周内に形成される芯体層は収縮するので、この収縮に追隨して外周層1が収縮し、所定の寸法を確保すると共に、芯体層と外周層1との間に隙間が生じないようにするためである。

外周層1の形状は、後述するように、円筒形状

に限らないが、第1図に示す例では円筒形状のものを用いている。外周層1を構成する高分子材料としては、原液の重合過程で所定の形状を保持できるものであれば何でもよく、好ましくは適度な弾力性を有する。弾力性を有することが好ましいのは、複雑な形状の中空複合部材を得るための成形性が良好になるためである。

弾力性を有する外周層1を構成する高分子材料の具体例として、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムの水素化物、ブチルゴム、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-ブテン-1ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーゴム、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、シリコンゴム、チオコールゴム、クロルスルホン化ポリエチレンなどのときエラストマーの架橋ポリマー；スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共

重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、これらの水素化物、部分架橋したエチレン-プロピレンゴムやエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーゴムとポリエチレンやポリプロピレンとの混合物などのごとき熱可塑性エラストマー；軟質ポリ塩化ビニル、軟質エチレン-酢酸ビニルコポリマー、軟質ポリウレタンなどのごとき軟質プラスチック；これらの発泡体などが例示される。これらは適宜混合して用いてもよい。

また、弾力性が必ずしも要求されない外周層1を構成する高分子材料の具体例として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ABS樹脂、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、塩素化ポリエチレン、架橋ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン6などのごとき各種熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などのごとき熱硬化性樹脂などが例示され

る。これらは適宜混合して用いてもよく、エラストマーとエラストマー、熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂というような同種のポリマー同士の混合物の他、エラストマーと熱可塑性樹脂との混合物の形で用いることもできる。その具体例として、たとえば上記熱可塑性エラストマーとポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのごとき炭化水素系熱可塑性樹脂との混合物などが例示される。

本発明では、外周層自体の成形性や外周層との間に空隙がない成形品を得るという観点からは、高分子材料が可撓性を有するものであることが望ましく、この点でエラストマーの架橋ポリマー、熱可塑性エラストマーおよび軟質系熱可塑性樹脂が賞用される。

この外周層は上記のごとき高分子材料をベースとするものであれば、カーボンブラック、ガラスファイバーなどのごとき所定の配合剤を含むものであってもよい。

また外周層の形状は円筒状、角筒状、平板形状などのようにそれ自体でモールドの機能を有する

ものであればよく、その表面形状は平面のみでなく凹凸があるものでもよい。

外周層1内に配置される繊維状補強材2としては、ガラス繊維や炭素繊維を初めとする無機質繊維、アラミド繊維等の有機繊維などが単独または組合わせて用いられる。繊維状補強材2としては、特に限定されないが、ガラスクロスを45°角のバイアスにカットして円柱状に巻いたものなどが用いられる。ガラスクロスを45°角のバイアスにカットして円柱状にするのは、得られる複合部材の許容剪断応力を大きくするためである。また、補強材の充填量は、芯体層の全重量に対して、20～70重量%、好ましくは30～50重量%である。

重合体形成用原液としては、外周層1内で、外周層を型として、硬化して芯体層を形成することのできる合成樹脂形成用のものであれば何でも良い。

原液が硬化することによって形成される合成樹脂の具体例として、たとえばポリウレタン樹脂、

エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ナイロン樹脂、ノルボルネン系モノマー（例えばノルボルネン、ジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、トリシクロペンタジエン、これらの置換体など）の開環重合体等が例示される。原液の粘度は補強材の充填量にもよるが、30℃で1000cps以下、好ましくは300cps以下、特に好ましくは50cps以下がよい。

また芯体層を構成する合成樹脂中には酸化防止剤、可塑剤、充填剤、顔料、着色剤、耐衝撃性改良剤など種々の添加剤を配合してもよい。

反応原液の供給は、芯体層をノルボルネン系モノマーの開環重合体で成形する場合には、ノルボルネン系モノマーを二液に分けて別の容器に入れ、一方にはメタセシス触媒を、他方には活性剤を添加し、二種類の安定な反応溶液をまず調整し、この二種類の反応溶液を混合して、反応原液供給管16を通して外周層1内に供給することにより行う。もちろん、必要に応じて三液以上に分けてもよい。また反応原液の供給は、通常、二液の混合

後速やかに行われるが、ポットライフが短いと注入が終らないうちに硬化しはじめるので、30℃で3分以上、特に5分以上のポットライフを有することが好ましい。その意味で本発明の反応射出成形とは注形成形をも含むものである。

また外周層1内に反応原液を供給する前工程では、外周層1と芯体層の接着性を向上させるために、外周層1の内周面に硬化型接着剤で構成される接着層を形成することが好ましい。

硬化型接着剤は架橋により溶剤不溶性となるものであればよく、その具体例としては、たとえば、フェノール系（レゾルシノールを含む）、ユリア系、メラミン系、フラン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系、イソシアネート系、アクリル系、シリコン系、アクリル酸ジエステル系などの接着剤が例示される。なかでもフェノール系の接着剤が好ましい。接着層の形成は常法に従えばよく、予め接着剤を塗布したのち、接着剤が溶剤を含む場合には溶剤を除去し、かつ少なくとも部分的に架橋させて接着層を形成しておくことが必要であ

る。また接着層は必ずしも内周面全体に設ける必要はなく、所望の部分に設けるだけでもよい。また、各補強用繊維2の外周を接着剤で被覆するようにしても良い。

なお、芯体層が外周層との接着性をさほど要求していない場合や外周層の材質が中間層との接着性に優れている場合には、必ずしも接着層の形成を必要とするものではない。極性基をもたないノルボルネン系モノマーから得られる芯体層との接着性に優れた材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどの炭化水素系熱可塑性樹脂、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、部分架橋したエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーとポリプロピレンとの混合物などのとき熱可塑性エラストマー、熱可塑性エラストマーと炭化水素系熱可塑性樹脂との混合物などがある。

外周層1内に原液を供給すると、原液は、外周層1内で硬化し、第2図に示すように重合体から

成る繊維補強された芯体層3が外周層1内に密着して一体に形成された複合部材10が得られる。

本発明方法によって得られる複合材の形状としては、種々のものが考えられ、たとえば、外周層を中空板状に形成すると共に、その内部に芯体層を形成しても良い。このような複合部材にあっては、上述した実施例と同様な方法で製造することが可能であると共に、同様な作用を有する。

しかも、このように板状に形成することで、板状の構造材料として用いることもできる。また、特に外周層1を可撓性材料で構成した場合には、防音壁や消音壁としての利用も可能である。

また本発明によれば、外周層をL字状のパイプ形状に形成すると共に、その内部に芯体層を形成することもでき、このような複合部材にあっては、上述した実施例と同様な方法で製造することが可能であると共に、同様な作用を有する。

しかも、このようなL字形状の複合部材は、従来このようなL字形状構造材を得るためには棒材を接合する必要があるが、製造が困難であるばかり

か、得られた構造材の強度にも難があったが、本発明によればL字形状を一体として成形できるので操作上容易であり、かつ物性上も良好である。これらは各種構造材料として好ましく用いられることが期待される。

次に、本発明の他の実施態様について説明する。

本発明の他の実施態様に係る製造方法で製造される複合部材10aは、たとえば第4図に示すように中空部24を有する。中空部24は、内周層22に予め形成してある。第4図に示す外周層1は、第1、2図に示す外周層1と同様な材質で構成される。また、外周層1と内周層22との間に形成される中間層3aは、第1、2図に示す芯体層3と同様な材質で構成される。

第4図に示す例では、外周層1および内周層22の横断面は円形状にしてあるが、本発明はこれに限定されず、三角、四角等の多角形状、または楕円形状等のあらゆる形状であっても良い。しかも、内周層22と外周層1とは、必ずしも同様な横断面形状を有していなくとも良い。また、場

合によっては、中空部24を有さない内周層22を用いても良い。

また、内周層22および外周層1は、同一軸芯を有する径の異なるパイプ、チューブ、ホースなど（以下、「管体」という）で構成されることが好ましいが、管体以外のものであっても良い。なお管体は必ずしも長手方向に同一断面である必要はなく、たとえば蛇腹状、あるいはスパイラル状の凹凸を有する管体であっても良い。

内周層22は、中空部24の横断面形状を保持しつつ、変形可能な管体で構成されることが好ましい。中空複合部材10aの製造に際し、これを複雑な形状に成形する場合に、中空部24が潰れてしまうのを防止するためである。ただし、得ようとする中空複合部材10aが単純な形状であれば、内周層22は必ずしも変形可能な材質で構成される必要はなく、あらゆる種類の材質で構成される。

中空部24の横断面形状を保持しつつ、変形可能な管体の例としては、スパイラル状の凹凸が内

外周面に形成された波付フレキシブル管、スパイラル状に硬質塩化ビニル線を巻いた形状に、軟質塩化ビニル等を複合したループホース、伸縮アルミニウムダクトホース等が例示される。このような管体の材質としては、外周層と同じ高分子材料であっても良いが、その他の例として、アルミニウムなどの金属、またはFRPなどの複合部材が例示される。

このような中空複合材10aを製造するには、第3図に示すように、まず内周層22を構成するための内周層用管体を準備し、この管体の外周に補強用の繊維2を配設する。配設の具体的手段としては、編組あるいは巻回が例示される。あるいは予め筒状に配設された繊維2内に内周層用管体を通すようにしてもよい。補強用の繊維は、特に限定されず、第1図に示したものと同様な材質のものを用いても良い。このような補強用繊維の配設方向は特に限定されないが、外周層1の長手方向に対して、好ましくは20～80度、特に好ましくは45度付近となるように、編組あるいは巻

同等の手段で配設されていることが望ましい。また、補強材の充填量は、得られる中間層の全重量に対して、20～70重量%、好ましくは30～50重量%である。

次に、繊維が外周に位置する内周層用管体を、外周層1を構成するための外周層用管体内に挿通する。その後、中空部24内に合成樹脂が流入するのを防止するために、内周層用管体および外周層用管体の両開口端に栓体13a、14aを取付け、第1図に示す例と同様にして中間層3aとなるべき空間26を $N_2$ バージして減圧した後に、合成樹脂を充填し硬化させれば、中間層3aが都合良く形成できる。その際に、外周層用管体と内周層用管体との間の空間26には補強用繊維2が配置してあることから、内周層22と外周層1とは略同芯状態を保持しつつ、中間層3aの形成が可能となる。

空間26への合成樹脂の充填硬化前に、内外周層用管体を所望の形状に成形することも可能である。たとえば、木枠等に、中間層形成前の管体を

で成形しやすいこと、高いガラス転移温度( $T_g$ )を有する樹脂が容易に得られること、耐水性や耐薬品性に優れることなどからノルボルネン系モノマーの開環重合体、特に100℃以上の $T_g$ を有する開環重合体が好ましい。

このようにして得られた複合部材(中空の複合部材を含む)は、たとえば各種構造物あるいは機械部品などに用いられる。構造物材料として用いる具体的な用途としては、たとえば、仮設テントのポール、トラックの幌の支柱、ゴルフ練習用ネットの支柱、手摺り、フェンス等がある。特に、外周層をゴム等の可撓性材料で構成した場合には、表面が柔かく、暖かい感じがすると共に、すべり難く、たとえば手摺り等として用いて最適である。

また、本発明に係る複合部材を機械部品として用いる具体的な用途としては、プロペラシャフト、アーム、自転車に代表されるフレーム、ステアリングホイール、コイル状バネがある。

#### 発明の効果

以上説明してきたように、本発明に係る複合部

コイル状に巻き付け、その後、中間層形成用合成樹脂を硬化させ、木枠を取除けば、第5図に示すようなコイル状バネ10bが得られる。その際には、内周層用管体は、コイル状の変形によっても中空部横断面形状が変化しないフレキシブル管等で構成されることが好ましい。また外周層用管体は弾力性を有する高分子材料で構成されることが好ましい。このような場合には、コイル径Dが小さい場合でも、中空部24の潰れ等を引き起こさなく、高性能かつ軽量のコイル状バネ10bを成形できる。バネ定数kはコイル径Dの三乗に反比例することから、バネ定数kを向上させるためには、コイル径Dを小さくすることが重要である。また、コイル状バネを成形する場合には、補強用繊維2は、内周層用管体の長手方向に対して約45度付近で傾斜するように編組または巻回されていることが好ましい。得られる線材の横弾性係数Gを上げることができるからである。バネ定数kは弾性係数Gに比例するからでもある。

中間層3aを構成する合成樹脂は原料が低粘度

材の製造方法によれば、外周層内あるいは外周層と内周層との間を減圧した後に、この部分に重合体形成用原液を供給するようにしているため、原液が繊維状補強材の間に都合良く充填され、外周層ないし内周層と一体化された空隙(ボイド)の少ない繊維補強重合体を得ることができる。したがって、得られる複合部材の機械的強度が向上する。

しかも本発明では、重合体が硬化する前に外周層ないし内周層の形状を種々に変化させることができるため、たとえばスプリング等の複雑な形状の複合部材を得ることができる。

また、本発明では、複合材の一部となる外周層ないし内周層を型として用いているため、通常の金型が不要である。しかも金型内を減圧する場合に比較して、外周層内を減圧するのは容易であり作業性も向上する。

特に中空部を有する複合部材を製造する本発明によれば、高性能かつ軽量のコイル状バネ等の複雑形状の複合部材を成形することが可能である。



〔実施例〕

以下にさらに具体的な実施例に基づき、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、部および％は、特に断わりのない限り重量基準である。

実施例 1

ガラスファイバー（日本電気硝子製）を外径 2.1 mm φ、角度 45°、厚さ 2 mm の円筒状に左右両方から編み上げた紐を長さ 0.8 m に切り、一方の端より、ポリエチレン製の波付きフレキシブル管（ブラフレキ CD-16、古河電気工業製、外径 2.1 mm φ、内径 1.6 mm φ）を挿入し、この管の両端をゴム栓で封じた。

このガラスファイバーで被覆されたフレキシブル管の一方の端にガイド用の針金を巻き付けて固定し、ガイド線の一方を内径 2.5 mm φ、外径 3.5 mm φ のオレフィン系熱可塑性エラストマー（ミラストマー 8030N、三井石油化学工業製、ショアー硬度 85）製の長さ 1.0 m の外周層形成用パイプに入れて、他の一方より引き抜く方法で、パ

度は 30℃ で 20 cps、ポットライフは 5 分であった。

A 液：モノマー

フェノール系酸化防止剤（イルガノックス 259、チバガイギー社製）（2％）

ジエチルアルミニウムクロライド（40 ミリモル濃度）

n-プロパノール（44 ミリモル濃度）

四塩化ケイ素（20 ミリモル濃度）

B 液：モノマー

トリ（トリデシル）アンモニウムモリブテンド（10 ミリモル濃度）

反応原液の重合反応が完了し、冷却した後、このパイプを縦に半割に切断し、ガラスファイバー層に充填された樹脂を層（中間層）観察すると、減圧しない場合は、ファイバーの交差するところに点々と空隙が見られたが、減圧した場合はほとんど見られなかった。

実施例 2

実施例 1 のうち、ガラスファイバーはウレタン

イプ内にガラスファイバーで被覆されたフレキシブル管を挿入した。

このパイプの一方に二方コックをつけ、他の一方には三方コックをつけた栓をはめ込んで固定した。三方コックの一方を N<sub>2</sub> ガス管に接続し、もう一方を反応原液の注入管に接続させた。

まず N<sub>2</sub> ガスを流入させてゴム管内を N<sub>2</sub> ガスで置換した後、このゴム管を 70℃ の恒温ボックス中で加熱後、N<sub>2</sub> ガス管をはずし、真空ポンプの減圧ホースをはめて、二方コックをしめて系内を 3 mm Hg に減圧してから、コックを切り換え反応原液を注入した。反応原液を完全に充填し、管内を 0.1 ~ 2.0 kg/cm<sup>2</sup> に加圧してから三方コックを閉じた。反応原液の注入は、きわめて順調に行われた。

なお、反応原液としては、ジシクロペンタジエン 70％とシクロペンタジエン 3 量体（非対称型 3 量体約 80％と対称型 3 量体約 20％の混合物）30％から成る混合物をモノマー成分とする下記組成の A 液と B 液を 1 : 1 で混合して用いた。粘

用に処理されたものを使うこと、ゴム管内を N<sub>2</sub> ガスで置換することが不要であること、注入する反応原液として硬質ポリウレタン樹脂（クインネート 999、日本ゼオン製、粘度 25℃ で 430 cps、ポットライフ 4 分）を用いたこと、重合時間は約 5 分であること、および減圧は 1 mm Hg であること以外は、実施例 1 と同様にして、中空複合部材を得た。この実施例にあっても、反応原液の注入は良好に行われ、得られた中空複合部材における中間層にも空隙は見られなかった。

実施例 3

ガラスクロスを 45° 角のバイアスにカットして円柱状に巻いたものを外周層形成用パイプ内に充填した。外周層形成用パイプとしては、実施例 1 と同様なものを用いた。すなわち、本実施例では、実施例 1、2 と異なり、中空部を有する内周層を用いなかった。

次に、実施例 1 と同様にして、外周層形成用管体内を N<sub>2</sub> ガス置換した後に減圧した。外周層内の圧力は 3 mm Hg であった。次に、実施例 1 と同

機にして反応原液をガラスクロスが充填された外周層形成用パイプ内に注入し、パイプ内を0.1～2.0 kg/cm<sup>2</sup>に加圧してから重合反応させた。重合反応用の反応原液は実施例1と同様であった。

冷却後に円柱を縦に半割に切断し、ガラスクロスが充填された樹脂層(芯体層)を観察すると、減圧しない場合に比べて空隙がほとんど観察されなかった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施態様に係る複合部材の製造方法を示す要部断面図、第2図は本発明の一実施例に係る複合部材の斜視図、第3図は本発明の他の実施態様に係る複合部材の製造方法の一例を示す要部断面図、第4図は第3図に示す実施態様に係る製造方法で得られる複合部材の横断面図、第5図は本発明の他の実施例によって得られる複合材の斜視図である。

10, 10a, 10b…複合部材

22…内周層

1…外周層

2…補強用繊維

3…芯体層

3a…中間層

代理人

弁理士

鈴木

俊一郎

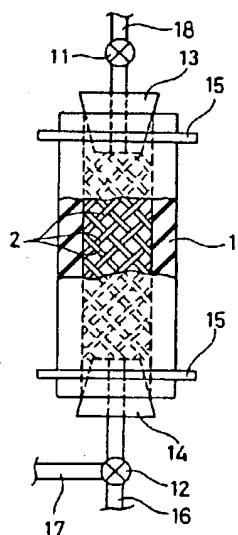
代理人

弁理士

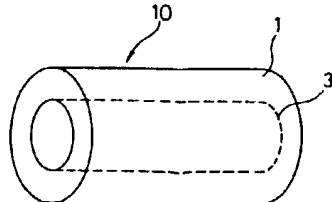
前田

均

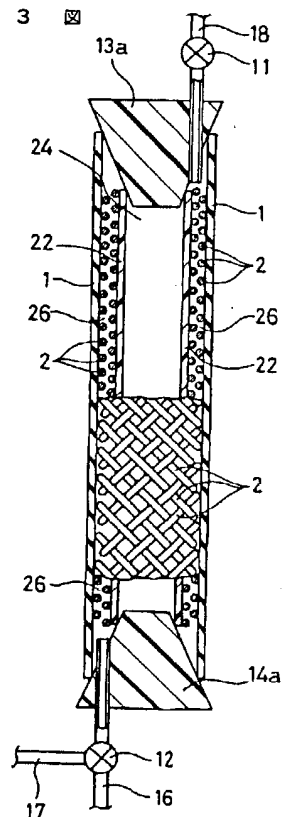
第1図



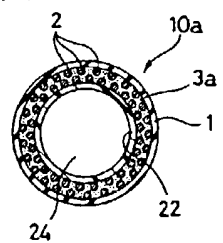
第2図



第3図



第 4 図



第 5 図

